

Family list

2 family members for:

JP2004075685

Derived from 2 applications.

- 1 FURAN CONTAINING POSITIVE HOLE-TRANSPORTING MATERIAL**
Publication info: **JP2004075685 A** - 2004-03-11
- 2 Furan-containing hole transporting materials**
Publication info: **US2004131883 A1** - 2004-07-08

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07962926 **Image available**

FURAN CONTAINING POSITIVE HOLE-TRANSPORTING MATERIAL

PUB. NO.: **2004-075685** [JP 2004075685 A]

PUBLISHED: March 11, 2004 (20040311)

INVENTOR(s): RUU TEIEN-YAU
 TSUAN RINTSUI
 RII CHIN-FA
 UU CHUN-CHII
 CHEN CHEI-WEI

APPLICANT(s): ACADEMIA SINICA

APPL. NO.: 2003-285764 [JP 2003285764]

FILED: August 04, 2003 (20030804)

PRIORITY: 02 404090 [US 2002404090], US (United States of America),
 August 16, 2002 (20020816)

INTL CLASS: C07D-307/40; H05B-033/14; H05B-033/22

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a furyl containing compound useful as a positive hole-transporting material in an organic light emitting diode device.

SOLUTION: The furyl containing compound is expressed by formula (I). In formula (I), Ar is an aryl group, a heteroaryl group or an oligoaryl group; A is a furyl group; B is an aryl group or a heteroaryl group; R1 is H, an alkenyl, an alkynyl, an aryl, a heteroaryl, a cyclyl, a heterocyclyl or an oligoaryl; R2 is H, an alkyl, an alkenyl, an alkynyl, an aryl, a heteroaryl, a cyclyl or a heterocyclyl.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 D 307/40

C 0 7 D 307/40

3 K 0 0 7

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

4 C 0 3 7

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D

審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願2003-285764 (P2003-285764)

(22) 出願日 平成15年8月4日 (2003.8.4)

(31) 優先権主張番号 60/404090

(32) 優先日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500586738

アカデミア シニカ

Academia Sinica

台湾 115, タイペイ, ナンカン

, アカデミア ロード, セクション

2, 128

128, Sec. 2, Academi

a Road, Nan-Kang, T

aipei, 115 Taiwan,

R. O. C.

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

(74) 代理人 100105957

弁理士 恩田 誠

最終頁に続く

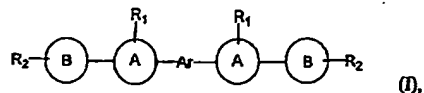
(54) 【発明の名称】 フラン含有正孔輸送材料

(57) 【要約】

【課題】 有機発光ダイオードデバイス内の正孔輸送材料として有用なフリル含有化合物を提供する。

【解決手段】 下記式 (I) のフリル含有化合物。

【化 3】



10

(式中、A_r はアリール、ヘテロアリール、又はオリゴアリールであり；A はフリルであり；B はアリール、又はヘテロアリールであり；R₁ は水素、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、ヘテロシクリル、又はオリゴアリールであり；R₂ は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、又はヘテロシクリルである) 該化合物は有機発光ダイオードデバイスにおける正孔輸送物質として有用である。

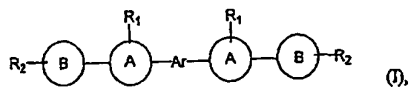
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) を有する化合物。

【化 1】



10

(上記式中、

A_r はアリール、ヘテロアリール、又はオリゴアリールであり、

A はフリルであり、

B はアリール、又はヘテロアリールであり、

R₁ は水素、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、ヘテロシクリル、又はオリゴアリールであり、

R₂ は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、又はヘテロシクリルである)

【請求項 2】

A が 2 位及び 5 位で置換されたフリルである請求項 1 に記載の化合物。

20

【請求項 3】

B がアリールである請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

B がフェニルである請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

R₁ が水素である請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】

A_r がアリールである請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7】

A_r がフェニルである請求項 6 に記載の化合物。

30

【請求項 8】

A が 2 位及び 5 位で置換されたフリルである請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

B がアリールである請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

B がフェニルである請求項 9 に記載の化合物。

【請求項 11】

R₁ が水素である請求項 10 に記載の化合物。

【請求項 12】

R₂ がフェニルであり、かつフリルの 3 位に置換されている請求項 11 に記載の化合物

40

【請求項 13】

A_r がオリゴアリールである請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 14】

A_r がビフェニルである請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 15】

A が 2 位及び 5 位で置換されたフリルである請求項 14 に記載の化合物。

【請求項 16】

B がアリールである請求項 15 に記載の化合物。

【請求項 17】

B がフェニルである請求項 16 に記載の化合物。

50

【請求項 18】

R₁ が水素である請求項 17 に記載の化合物。

【請求項 19】

R₁ がフェニルであり、かつフリルの 3 位に置換されている請求項 18 に記載の化合物

【請求項 20】

陽極層と、

正孔輸送層と、

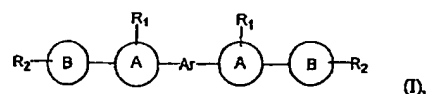
電子輸送層と、

陰極層とを備え、

10

前記陽極と、前記正孔輸送層と、前記電子輸送層と、前記陰極層とは上記順序で配置され、前記正孔輸送層が下記式 (I) の化合物を含有する電界発光デバイス。

【化 2】



(上記式中、

A r はアリール、ヘテロアリール、又はオリゴアリールであり、

20

A はフリルであり、

B はアリール、又はヘテロアリールであり、

R₁ は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、ヘテロシクリル、又はオリゴアリールであり、

R₂ は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、又はヘテロシクリルである)

【請求項 21】

A が 2 位及び 5 位で置換されたフリルである請求項 20 に記載のデバイス。

【請求項 22】

B がアリールである請求項 20 に記載のデバイス。

30

【請求項 23】

B がフェニルである請求項 22 に記載のデバイス。

【請求項 24】

R₁ が水素である請求項 23 に記載のデバイス。

【請求項 25】

A r がアリールである請求項 20 に記載のデバイス。

【請求項 26】

A r がフェニルである請求項 25 に記載のデバイス。

【請求項 27】

A が 2 位及び 5 位で置換されたフリルである請求項 26 に記載のデバイス。

40

【請求項 28】

B がアリールである請求項 27 に記載のデバイス。

【請求項 29】

B がフェニルである請求項 28 に記載のデバイス。

【請求項 30】

R₁ が水素である請求項 29 に記載のデバイス。

【請求項 31】

R₁ がフェニルであり、フリルの 3 位に置換されている請求項 30 に記載のデバイス。

【請求項 32】

R₁ が n-ブチルであり、フリルの 3 位に置換されている請求項 30 に記載のデバイス。 50

【請求項 33】

A_r がオリゴアールである請求項 20 に記載のデバイス。

【請求項 34】

A_r がビフェニルである請求項 33 に記載のデバイス。

【請求項 35】

A が 2 位及び 5 位で置換されたフリルである請求項 34 に記載のデバイス。

【請求項 36】

B がアールである請求項 35 に記載のデバイス。

【請求項 37】

B がフェニルである請求項 36 に記載のデバイス。

10

【請求項 38】

R₁ が水素である請求項 37 に記載のデバイス。

【請求項 39】

R₁ がフェニルであり、フリルの 3 位に置換されている請求項 38 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光ダイオード (OLED) デバイスにおける正孔輸送材料として有用な化合物に関する。

20

(関連出願のクロスリファレンス)

本願は、2002年8月16日に提出された米国仮特許出願第60/404,090号の優先権を主張するもので、その仮特許出願の内容は、本明細書に参考として援用されている。

【背景技術】

【0002】

OLEDは、広範囲の照明に加え、高解像度及び低解像度ディスプレイアプリケーションにも用いることができる。最も簡単なOLEDデバイスは、電子及び正孔を注入する2個の電極の間に挟まれた有機発光層を備えている。電子と正孔は、有機発光層内で出会い、光を生成する。2個の電極の間に電子輸送層又は正孔輸送層を挿入することによって、光の生成をより効率的にする。例えば、非特許文献1~4を参照されたい。

30

【非特許文献1】タン (Tang) ら、Applied Physics Letters (1987年)、第51巻: 913-915 頁

【非特許文献2】バロウズ (Burroughs) ら、Nature (1990年)、第347巻: 539頁

【非特許文献3】アダチら、Japanese Journal of Applied Physics (1988年)、第27巻、L269-L271

【非特許文献4】ミチュケ (Mitschke) およびボイアレ (Baeuerle)、J. Mater. Chem. (2000年) 第10巻: 1471-1507 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0003】

本発明は、OLEDデバイスにおける正孔輸送材料として有用な化合物に関する。

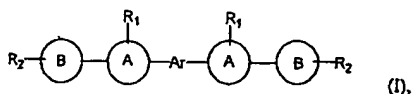
【課題を解決するための手段】

【0004】

一態様において、本発明は、下記式 (I) のフラン含有化合物を特徴とする。

【0005】

【化 1】



上記式中、Ar はアリール、ヘテロアリール、又はオリゴアリールであり、A はフリル環であり、B はアリール、又はヘテロアリール環であり、R₁ は水素、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、ヘテロシクリル、又はオリゴアリールであり、R₂ は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、又はヘテロシクリルである。2 個の A 基、並びに、2 個の B 基、2 個の R₁ 基、及び 2 個の R₂ 基が同一でも異なってもよいことに留意されたい。更に各 R₁ 及び各 R₂ は、環 A 又は環 B 上の任意に適当な位置に結合している。

【0006】

上記式に含まれる化合物の部分集合は、A が 2 位及び 5 位で置換されたフリルであることを特徴とする。別の部分集合は、B がアリール（例えばフェニル）であることを特徴とする。これらの化合物において、R₁ は水素であってもよい。更なる部分集合は、Ar がアリール（例えばフェニル）又はオリゴアリール（例えばビフェニル）であることを特徴とする。これらの化合物において、A は 2 位及び 5 位で置換されたフリルであり得、B はアリール（例えばフェニル）であり得、R₁ は任意にフリルの 3 位に置換されたフェニルであり得、R₂ は水素であり得る。

【0007】

上述のアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、オリゴアリール、シクリル、又はヘテロシクリルは、置換体と非置換体の両方を指す。また用語「置換」は、1 個以上の置換基（同じでも異なってもよい）それぞれが水素原子に置き換わることを指す。置換基の例としては、ハロゲン、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアルキルアミノ、アルキル-アリールアミノ、ジアリールアミノ、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、トリアルキルシリル、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルケニル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、シクリル、又はヘテロシクリルが挙げられる。この場合のアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、シクリル、及びヘテロシクリルは、任意に C₁ ~ C₄ アルキル、ハロゲン、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアルキルアミノ、ジアリールアミノ、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、又はニトロで置換されている。

【0008】

いくつかの実施形態において、置換基は、ハロゲン、シアノ、ジアルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、アルキル、フルオロアルキル、トリアルキルシリル、アリール、アルケニル、アルコキシ、又はそれらの組み合わせである。

【0009】

本明細書で用いられるアルキルは、1 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖及び分枝鎖両方のアルキル基を包含する。用語「アルケニル」は、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖のアルケニル基を指す。用語「アリール」は、少なくとも 1 個の芳香族環を備えた炭化水素環系を指す。アリール部の例としては、フェニル、ナフチル、及びビレニルが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。用語「ヘテロアリール」は、O、N、又は S などのヘテロ原子を少なくとも 1 個含む芳香族環を少なくとも 1 個備えた炭化水素環系を指す。ヘテロアリール部の例としては、ピリジニル、カルバゾリル、及びインドリルが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。用語「オリゴアリール」は、共有結合によって架橋されたアリール又はヘテロアリール基を 2 ~ 5 個含むものを指す。オリゴアリールの例として例は、ビフェニルが挙げられるが、これに限定されるわけではない。用語「シクリル」及び「ヘテロシクリル」は、4 ~ 14 個の環原子を有し、部分的又は完全に飽和した一環、二環、又は三環を指す。ヘテロシクリル環は、1 個以上のヘテロ原子（例えば

O、N、又はS)を含んでいる。例示的なシクリル環及びヘテロシクリル環としては、シクロヘキサン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン、及び1,4-オキサゼパンが挙げられる。

【0010】

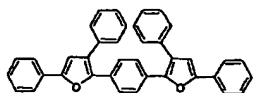
別の態様において、本発明は、陽極層と、正孔輸送層と、電子輸送層と、陰極層とを含む電界発光デバイスの特徴とする。このデバイスにおいて、陽極層と、正孔輸送層と、電子輸送層と、陰極層とが、上記順序で配置されている。正孔輸送層は、式(I)のフラン含有化合物を含んでいる(式中、Arはアリール、ヘテロアリール、又はオリゴアリールであり；Aはフリルであり；Bはアリール、又はヘテロアリールであり；R₁は水素、アリール、又はオリゴアリールであり；R₂は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、又はオリゴアリールであり；R₃は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクリル、又はヘテロシクリルである)。上記デバイスに含まれる式(I)のフラン含有化合物に含まれる部分集合において、Aは2位及び5位で置換されたフリルであり得る。Bは、アリール(例えば、フェニル)であり得、R₁は水素であり得る。別の部分集合においては、Arはアリール(例えばフェニル)であり得、Aは2位及び5位で置換されたフリルであり得る。さらにBがアリール(例えばフェニル)であり得る。その場合、R₁は水素であり得、さらに、R₂がフェニルであり、フリルの3位に置換されていてもよいし、R₃がn-ブチルであり、フリルの3位に置換されていてもよい。また別の部分集合においては、Arはオリゴアリール(例えば、ビフェニル)であり得る。その場合、Aが2位及び5位で置換されたフリルであり得、さらにBがアリール(例えば、フェニル)であり得る。さらにR₁が水素であり得、R₂がフェニルであり、フリルの3位に置換されていてもよい。

【0011】

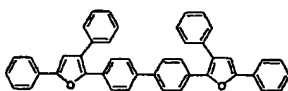
以下に、上記電界発光デバイス内で用いられ得る例示的な化合物を示す。

【0012】

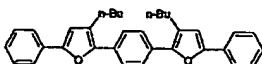
【化 2】



化合物1

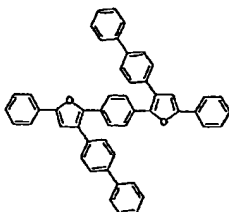


化合物2

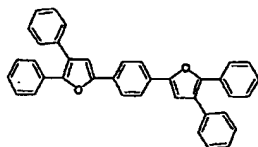


化合物3

10



化合物4



化合物5

20

本発明の他の特徴、目的、及び利益は、詳細な説明及び特許請求の範囲から明白となるう。

【発明の効果】

【0013】

30

本発明によれば、有機発光ダイオード（OLED）デバイスにおける正孔輸送材料として有用な化合物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、電界発光デバイス内の正孔輸送材料としてのフラン含有化合物とその使用に関する。

【0015】

「課題を解決するための手段」に記述したフラン含有化合物は、当業者に周知の方法によって調製することができる。例えば、ペルター（Pelter）らのTetrahedron 53: 10357

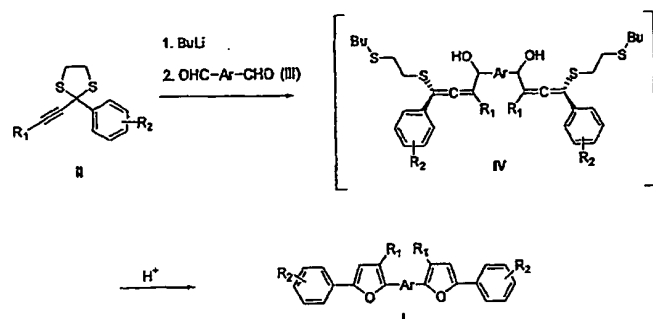
40

(1997年); ペルター（Pelter）らのTetrahedron Lett. 28: 5113 (1987年); グリスブ（Grisp）のSynth. Commun. 19: 307 (1989年); ヤサール（Yassar）らのAdv. Mater. 6: 660. (1994年); リプシュツ（Lipshutz）のChem. Rev. 86: 795 (1986年); ホウ（Hou

）らのTetrahedron 54: 1955 (1998年); 及びリー（Lee）らのJ. Am. Chem. Soc. 122: 4992-4993 (2000年)を参照されたい。例えば、以下に合成経路を表すスキームを示す。このスキームにおいて、Ar、R₁、及びR₂は、先の課題を解決するための手段に定義した通りである。

【0016】

【化 3】



10

上記スキームに示すように、フラン含有化合物 (I) は、開始材料としてプロパルギリックジチオールアセタール (propargylic dithiolacetal) 化合物 (II) を用いて調製する (合成については、例えば Lee et al. *supra* を参照)。より具体的には、開始材料を BuLi と反応させ、次に芳香族アルデヒド (III) を添加して、アレニルカルビノール中間体 (IV) を得る。その中間体を、次に酸処理 (例えばトリフルオロ酢酸) によって化合物 (I) に転化する。

20

【0017】

エステル基を部分的に加水分解し、その後選択的に官能基変換 (functional group transformation) させることによって、例えば 2 種の異なる R₁ 基を有する、不斉フラン含有化合物を調製することができる。

【0018】

上記合成経路で用いられる化学薬品としては、例えば溶媒、試薬、触媒、保護基試薬、及び脱保護基試薬が挙げられる。加えて上記方法は、最終的に上記フラン含有化合物を合成するために、適切な保護基を付加又は除去するステップを、本明細書で具体的に記載したステップの前後いずれかにおいて付加的に含んでもよい。加えて、所望の化合物を与えるために、様々な合成ステップを別の順序で実施してもよい。特許請求の範囲に記載された化合物に適用可能な合成において有用な合成化学変換及び保護基方法論 (保護及び脱保護) は、当業者に知られており、例えば、アール・ラロック (R. Larock) の *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers (1989年); ティ・ダブリュ・グリーン (T. W. Greene) およびピー・ジー・エム・ウッツ (P. G. M. Wuts) の *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2d. Ed., John Wiley and Sons (1991年); エル・フィーザー (L. Fieser) およびエム・フィーザー (M. Fieser) の *Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons (1994年); およびエル・パケット (L. Paquette) 編集, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons (1995年)、及びそれらの後の版が挙げられる。

30

【0019】

こうして合成したフラン含有化合物を、カラムクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、再結晶、又は昇華などの方法によって更に精製し得る。

【0020】

1 種以上のフラン含有化合物を、電界発光デバイス内の正孔輸送材料として用いてもよい。

【0021】

典型的には電界発光デバイスは、2 層又は 3 層構造のいずれかのデバイスである。2 層構造のデバイスは、2 層の電極の間に挟まれた正孔輸送層及び電子輸送層を有し得る。正孔輸送層又は電子輸送層のいずれかが、光を発するルミネセント層 (luminescent layer

) として機能し得る (タン (Tang) らの J. Appl. Phys. 65: 3610 (1989 年))。一般に

50

、陽極層と、正孔輸送層と、電子輸送層と、陰極層とが上記順序で連続して配置されている。陽極層は、ガラスなどの基板上に形成してもよい。3層構造のデバイスは、2層の電極の間に挟まれた正孔輸送層と、ルミネセント層 (luminescent layer) (即ち発光層) と、電子輸送層とを備え得る。陽極層と、正孔輸送層と、ルミネセント層と、電子輸送層と、陰極層とが上記順序で連続して配置されている。ルミネセント層は、もう一つの正孔輸送層又はもう一つの電子輸送層であってもよい。任意に電界発光デバイスは、ドーパント含有層を備えてもよく、その層は、電子輸送層又はルミネセント層であり得る。

【0022】

上述の各層は、例えば米国特許第5,698,740号明細書、シロタのMater.Chem.

10

10:1(2000年);エルシュナー(Elschner)らのSynth. Met. 111-112:139(2000年)

;及びグローネンダール(Groenendaal)らのAdv. Mater. 12:481(2000年)に記載された様々な材料から形成され得る。より具体的には、基板はガラスから形成され得る。陽極層は例えば酸化インジウムスズ(ITO)のような透明の導電性材料のフィルムであってもよく、任意の正孔注入層はポリ(エチレンジオキシ)チオフェンとスルホン酸ポリスチレン(PEDT-PSS)とから形成され得る。正孔輸送層は4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-ビフェニル(NPD)から形成され得る。電子輸送層はトリス(8-オキシキノリン)アルミニウム(Alq)又はドーパント(例えばN,N-ジメチルキナクリドンDMQA)含有Alqから形成され得る。陰極層は金属 20

【0023】

電界発光デバイスの組立ては、例えばタンおよびバンスリーケ(Tang & VanSlyke)のAppl. Phys. Lett. 51:913(1987年);タン(Tang)らのJ. Appl. Phys. 65:3610(1989年)、又はキドおよびリズミ(Kido & Lizumi)のChem. Lett. 963(1997年)に記載されている。より具体的には、各層は、真空蒸着などいずれかのフィルム形成法によって形成してもよい。米国特許第5,698,740号明細書を参照されたい。

【0024】

本発明は、上記の1種のフラン含有化合物で製作した正孔輸送層を含むデバイスの特徴とする。意外にも、フラン含有化合物は、少なくともNPDと同程度に効率的に正孔を輸 30

【0025】

以下の具体的実施例は、単に例示であって開示の残り部分を限定するものと解釈されてはならない。当業者は、本明細書の説明に基づけば、更に詳述されなくとも本発明を最大限に利用できると思われる。本明細書に引用した特許などの出版物は全て、その全体が本明細書に参考として援用されている。

【実施例1】

【0026】

¹H及び¹³C NMRスペクトルは、バリアン(Varian)400-MHz分光計で記録した。UV-Vis吸収スペクトルは、シマズUV-1601PC UV-可視分光光度計で測定した。発光 40
スペクトルは、アミコボウマンシリーズ2(Amico-Bowman Series 2)ルミネセンス分光分析装置で測定し、対照としてクマリン1(酢酸エチル中でΦ_f=0.99)を用いる標準法によって量子効率を得た。FTIRスペクトルは、ニコレットマグナIR(Nicolet Magna-IR)(シリーズII)分光光度計で測定した。サイクリックボルタンメトリー実験は、バス(BAS)CV-27電気化学アナライザーを用いて実施した。測定は全て、白金作用電極と、補助白金電極と、非水Ag/AgNO₃(CH₃CN中に0.01M)参照電極とからなる従来の3電極構成によって室温で実施した。ジクロロメタン(CH₂Cl₂)を溶媒として用い、支持電極は全ての実験で0.1M Bu₄N⁺PF₆⁻であった。E_{onset}値を、(E_{onset}^{an}+E_{onset}^{cat})/2(式中、E_{onset}^{an}及びE_{onset}^{cat}はそれぞれ陽極及び陰極のピーク電位である)として測定した。電位は全て、Fc⁺/Fc外部標準を対照として報告し 50

た。示差走査熱量 (DSC) 測定は、加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ でティーエー インストルメント (TA Instrument) 2920 熱分析計によって得た。TGA 測定は、ティーエー インストルメント (TA Instrument) 2950 TGA 熱分析計で実施した。元素分析は、パーキンエルマー (Perkin-Elmer) CHN-2400 II 分析装置で実施した。

【0027】

テトラヒドロフラン (THF) は、ベンゾフェノンケチルから蒸留した。反応用及び電気化学測定用の CH_3Cl は、窒素雰囲気下で水素化カルシウムから蒸留した。1, 4-ビスホルミルビフェニル (コロン及びケスレー (Colon & Kesley) の J. Org. Chem. 51: 2627 (1986 年) を参照) 及び 2-フェニル-2-(2-フェニルエチニル) ジチオラン (リー (Lee) らの J. Am. Chem. Soc. 122: 4992 (2000 年) を参照) を、文献の手順に従って合成した。NPD、Alq、及び DMQA は、市販品の供給業者から入手し、使用前に昇華させた。

【0028】

実施例 1. フラン含有化合物の合成

化合物 1 の合成

窒素雰囲気下で、 -78°C に冷却した THF (200 mL) 中の 2-フェニル-2-(2-フェニルエチニル) ジチオラン (11.3 g、40.0 mmol) の溶液に、BuLi (16 mL、ヘキサン中に 2.5 M、150 mmol) を滴下して加えた。その混合物を -78°C で 1 時間攪拌し、それに THF (100 mL) 中のテレフタルアルデヒド溶液 (2.68 g、20.0 mmol) を投入した。その混合物を室温まで徐々に加温した。更に 1.5 時間攪拌した後、トリフルオロ酢酸 (3 mL、39.0 mmol) を添加して、その混合物を室温で 10 時間攪拌した。その後、飽和 NH_4Cl 溶液でクエンチして 10% NaHCO_3 溶液と、水と、ブラインとで洗浄して、 MgSO_4 で乾燥させた。その混合物を真空中で濃縮して、化合物 1 (6.0 g、58%) を得た。融点 $291\sim 292^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.81 (s, 2H), 7.55 (s, 4H), 7.29 (tt, $J=7.2, 1.2\text{ Hz}$, 2H), 7.35 (tt, $J=7.2, 1.2\text{ Hz}$, 2H), 7.40 (br. t, $J=7.2, 4\text{ Hz}$), 7.41 (br. t, $J=7.2\text{ Hz}$, 4H), 7.48 (dt, $J=7.2, 1.2\text{ Hz}$, 4H), 7.55 (s, 4H); 7.75 (dt, $J=7.2, 1.2\text{ Hz}$, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 109.7, 123.8, 125.0, 125.8, 127.4, 127.6, 128.71, 128.74, 129.9, 130.4, 134.3, 147.5, 152.6; IR (KBr) 1596, 1513, 1490, 1451, 1151, 954, 759, 692; $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ の分析計算値: C, 88.69; H, 5.09. 実測値: C, 88.63; H, 5.41

【0029】

化合物 2 の合成

上記と同様の手法で、1, 4-ビスホルミルビフェニル (1.05 g、5.0 mmol) を、THF (100 mL) 中の 2-フェニル-2-(1-フェニルエチニル) ジチオラン (2.82 g、10 mmol) と BuLi (4 mL、ヘキサン中 2.5 M、10 mmol) との反応から生成したアレニルアニオンと反応させた。その後その反応混合物を、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1.5 mL、19.5 mmol) で処理し、続いて通常の後処理によって化合物 2 (2.5 g、60%) を得た。融点 $232\sim 234^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.82 (s, 2H), 7.28 (tt, $J=7.2, 1.2\text{ Hz}$, 2H), 7.33 (tt, $J=7.2, 2.4\text{ Hz}$, 2H), 7.40 (br. t, $J=7.2, 4\text{ Hz}$), 7.41 (br. t, $J=7.2, 4\text{ Hz}$), 7.49 (dt, $J=7.2, 1.2\text{ Hz}$, 4H), 7.54 (dt, $J=8.8, 1.6\text{ Hz}$, 4H), 7.66 (dt, $J=8.8, 1.6\text{ Hz}$, 4H), 7.76 (dt, $J=7.2, 1.6\text{ Hz}$, 4H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 109.7, 123.9, 124.9, 126.4, 126.8, 127.4, 127.6, 128.7, 128.8, 130.1, 130.5, 134.3, 139.3, 147.6, 152.7; IR (50

KBr) 1596, 1505, 1490, 1451, 1151, 823, 758, 701
; C, H, O の分析計算値 : C, 89.46 ; H, 5.12. 実測値 : C, 89.41
; H, 4.95.

[0030]

化合物 3 の合成

上記と同様の手法で、THF (10 mL) 中の 2-(ヘキサ-1-イン-1-イル)-
2-フェニルジチオラン(2-(hex-1-yn-1-yl)-2-phenyldithiolane (520 mg、2.0
mmol) を n-BuLi (0.8 mL、ヘキサン中 2.5 M、2 mmol) と反応させ
て、対応するアレニルアニオンを得た。その後その反応混合物を、1,4-ビスホルミル
ビフェニル (210 mg、1.0 mmol) と CF₃CO₂H (0.4 mL、5.2 mmol) とで逐次処理し、続いて通常の後処理によって化合物 3 (187 mg、34%) を
得た。融点 152~153 °C ; ¹H NMR (400 MHz、CDCl₃) δ 0.99 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.48 (sext, J = 7.3, 4H), 1.72 (t, J = 7.6, 7.3 Hz, 4H), 2.75 (t, J = 7.6, 4H), 6.69 (s, 2H), 7.27 (t, J = 7.9, 2H), 7.41 (t, J = 7.9, 4H), 7.73 (d, J = 8.6, 2H), 7.75 (t, J = 7.9, 4H), 7.80 (d, J = 8.6, 4H) ; ¹³C NMR (100 MHz、CDCl₃) δ 14.0, 22.7, 25.9, 32.1, 109.4, 123.7, 124.5, 125.8, 126.9, 127.2, 128.7, 130.76, 130.78, 138.7, 147.6, 152 ; IR (neat,) : 3034, 2960, 2931, 2873, 2858, 1613, 1594, 1577, 1534, 1493, 1474, 1374, 1276, 1191, 1115, 1073, 1003, 931, 910, 824, 798, 761, 722, 691, 667, 490 cm⁻¹ ; C, H, O の分析計算値 : C, 87.24 ; H, 6.95. 実測値 : C, 87.16 ; H, 7.27.

光物性および熱化学のデータを表 1 にまとめた。熱重量分析 (TGA) 実験によって明らかにされたように、化合物 1、2、及び 3 は、熱的に安定しており、300 °C では分解、蒸発のいずれも観察されなかった。化合物を窒素雰囲気下、200 °C で 24 時間処理した場合、分光学的変化 (NMR、UV-VIS、及び蛍光) は観察されなかった。化合物 1、2、及び 3 のガラス転移温度 (T_g) は、それぞれ 88 °C、96 °C、及び 23 °C であった。

[0031]

[表 1]

表 1 化合物 1~3、NPD、及び Alq の物性

化合物	T _g ^a (°C)	T _g ^a (°C)	T _g ^b (°C)	λ _{max} (nm)	λ _{em} (nm)	Φ _f ^c	E _{ox} ^{1/2} vs. F _{1/2} ^d	HOMO (eV)	LUMO (eV)
化合物 1	88	98	308	245,383(253,395)	439,457(461,480)	0.91	548	5.35	2.45
化合物 2	96	na ^e	434	244,374(245,375)	436,459(450,478)	0.92	645	5.45	2.51
化合物 3	23	73	339	240,368(238,371)	424,448(440,464)	0.95	550	5.35	2.34
NPD	102	179	382	273 342(345)	430(465)	0.16	297	5.10	2.02
Alq	na	na	na	262,388(262,395)	503(507)	na	na	5.86	3.05

a 示差走査熱量測定 (DSC) から得られた ; b N₂ 雰囲気下で TGA によって測定された 5% 減量する分解温度 ; c クマリン 1 に相対させた CHCl₃ 中測定した量子効率 ; d 酸化電位は全て CH₂Cl₂ 中で測定しており、フェロセン/フェロセニウム半電池に相対させた ; e na : 得られなかった

表 1 に示すように、化合物 1~3 は、青色発光を呈し、量子収率が 0.91~0.95 の範囲であった。化合物 1~3 はまた、サイクリックボルタンメトリーで測定すると可逆

的酸化還元波を示した。これらの化合物の最高占有分子軌道 (HOMO) のエネルギーレベルは、ゼロ真空レベルに関するフェロセンの -4.8 eV という値に基づいて計算した。例えばセラカットおよびシュミット (Thelakkat & Schmidt) の Adv. Mater. 10: 219 (1998 年) を参照されたい。最低非占有分子軌道 (LUMO) エネルギーレベルは、吸収の立ち上がりの波長から推定された対応するエネルギーギャップを減ずることによって得られた。例えばミヤマエらの J. Chem. Phys. 103: 2738 (1995) を参照されたい。NPD の HOMO 及び LUMO レベルも、比較のために列挙している。化合物 1 ~ 3 の HOMO 及び LUMO エネルギーレベルが、NPD のものよりもわずかに高く、Alq のフロンティア軌道エネルギーと非常によく一致したことは注目すべきである。

10

【実施例 2】

【0032】

デバイスの形成

以下のように 9 個のデバイスを形成した。

ガラス基板上のデバイスは、ITO 陽極と、Mg:Ag (80 nm) / Ag (150 nm) 又は LiF (0.5 nm) / Al (150 nm) の二層構造陰極との間に複数の有機層が挟まれた典型的構造を有するものであった。そのデバイスはまた、PEDT:PSS (バイエル・コーポレーション (Bayer Corp.)) から形成された正孔注入層と、NPD 又はフラン化合物から形成された正孔輸送層と、Alq から形成された電子輸送層 / 発光層も備えた。PEDT:PSS 層をスピンコーティングによって調製した。その他の有機層は全て、 $\sim 10^{-4}$ トルでの熱蒸発によって $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ の速度で蒸着させた。他に明記しない限りは、正孔注入層、正孔輸送層、及び電子輸送層の厚さは、それぞれ 30 nm、40 nm、及び 60 nm であった。DMQA を電子輸送層内のドーパントとして用いた。アジレント (Agilent) 4155B 半導体パラメータアナライザによって、各デバイスの電流-電圧-輝度 (I-V-L) を特徴づけ、シリコン光検出器で校正した。

20

組立てたデバイスをテストした。結果を表 2 にまとめた。

【0033】

【表 2】

表2 9個の素子の電界発光データ

素子の構成 ^a	Lum Eff								
	λ_{EL}^b	V_{on}^c	V_{20}^d	B_{20}^e	V_{max}^f	B_{max}^g	η_{max}^h	$20mA/cm^2$	h^{-1}
1 ITO/PEDT:PSS/化合物 1/Mg:Ag/Ag ⁱ	476	4.3	8.3	7	11.5	260	0.23	0.1	0.3
2 ITO/PEDT:PSS/化合物 1/Alq/Mg:Ag/Ag	530	2.5	8.3	770	12.0	18,600	1.32	1.5	1.6
3 ITO/PEDT:PSS/NPD/Alq/Mg:Ag/Ag	532	2.5	9.0	736	13.0	16,650	1.35	1.3	1.4
4 ITO/PEDT:PSS/化合物 2/Alq/Mg:Ag/Ag	540	2.5	11.5	747	16.0	16,100	1.33	1.0	1.1
5 ITO/PEDT:PSS/化合物 3/Alq/Mg:Ag/Ag	538	2.5	9.6	1,050	12.5	9,000	1.75	2.1	2.2
6 ITO/PEDT:PSS/化合物 1/Alq/LiF/Al	535	2.0	6.8	869	11.5	30,400	1.48	2.6	3.6
7 ITO/PEDT:PSS/NPD/Alq/LiF/Al	537	2.0	6.8	711	12.0	30,800	1.29	2.1	2.7
8 ITO/PEDT:PSS/化合物 1/Alq:DMQA (0.5%)/Alq/LiF/Al ^k	542	2.0	7.9	2,050	18.0	182,800	2.78	6.9	10.1
9 ITO/PEDT:PSS/NPD/Alq:DMQA (0.5%)/Alq/LiF/Al ^k	542	2.0	8.4	1,970	19.5	180,400	2.67	6.2	9.3

a 厚さ:他に明記されない限りは PEDT:PSS(30nm), 正孔輸送層(40nm), Alq(60nm);b EL 最大(nm);c 検出可能な発光が開始するターンオン電圧(V);d 20mA/cm²の電流密度での電圧(V);e 20mA/cm²の電流密度での輝度(cd/m²);f 最大輝度での電圧(V);g 最大輝度(cd/m²);h 最大外部量子効率;i 20mA/cm²での発光効率(lm/W);j 化合物 1 を含む層の厚さは 120nm である;k Alq:DMQA(20nm),Alq(40nm)

10

20

ITO/PEDT:PSS/化合物 1 (120nm)/Mg:Ag (800nm)/Ag (150nm) を含むデバイス 1 は、476nm で青色発光を呈し、12.5V で 2500mA/cm² の非常に高い電流密度に耐久した。このデバイスでは外部量子効率 0.23%、及び輝度 260cd/m² が得られた。

【0034】

デバイス 2 では、ITO/PEDT:PSS/化合物 1 (40nm)/Alq (60nm)/Mg:Ag (800nm)/Ag (150nm) という構成の二重層デバイスを形成した。デバイス 3 は、正孔輸送材料として NPD を用いた同様の構成を有した。2 個のデバイスは、ターンオン電圧及び外部量子効率は同様であったが、意外にもデバイス 2 (4018, 600cd/m²) はデバイス 3 (16, 650cd/m²) よりも高い最大輝度を有した。化合物 2 (デバイス 4) 及び化合物 3 (デバイス 5) を正孔輸送材料として用いた場合、最大輝度はそれぞれ 16, 000cd/m² 及び 9, 000cd/m² に達した。

【0035】

LiF/Al を、OLED デバイスの陰極として用いた。例えばフォワン (Huang) らの Appl. Phys. Lett. 70: 152 (1997 年); 及びジャボール (Jabbour) らの Appl. Phys.

Lett. 71: 1762 (1997 年) を参照されたい。正孔輸送層を化合物 1 (デバイス 6) 又は NPD (デバイス 7) のいずれかから形成して、2 個のデバイスを ITO/PEDT:PSS 50

S / 正孔輸送層 (40 nm) / Alq (60 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (150 nm) の構成で作成した。デバイスは両者ともターンオン電圧 (制御装置を含む) が 2.0 V であった。加えて、20 mA / cm² の動作電圧は 6.8 V であった。デバイス 6 の外部量子効率 は 1.48 % であり、最大輝度はデバイス 6 及びデバイス 7 の両方とも約 3 × 10⁴ cd / m² であった。

【 0036 】

DMQA は、Alq の効果的発光ドーパントとして作用し得る。例えば Shi および Tang (Shi & Tang) の App. Phys. Lett. 70: 1665 (1997 年) を参照されたい。構成を最適化したデバイスを得るために、多層デバイス ITO / PEDT : PSS / 正孔輸送層 (40 nm) / Alq : DMQA (20 nm) / Alq (40 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (150 nm) を作成した。前記正孔輸送層は化合物 1 (デバイス 8) 又は NPD (デバイス 9) から形成した。様々な DMQA 濃度が用いられ、最大発光波長 (emissive maximum) は 542 nm であり、578 nm で肩 (ショルダー) が見られた。デバイス 8 において、2.78 % の外部量子効率と、18 V で 182, 800 cd / m² の最大輝度を提供する、Alq 中の最適 DMQA 濃度は 0.5 % であることが見出された。デバイス 9 の外部量子効率及び最大輝度は、それぞれ 2.67 % と、19.5 V で 180, 200 cd / m² であった。

(その他の実施形態)

本明細書に開示した特徴の全ては、いずれかの組合せで用いてもよい。本明細書に開示した各特徴は、同一の目的、同等の目的、又は類似の目的に適う別の特徴に置換えてもよい。従って、他に明記されない限りは、開示された各特徴は、同等又は類似の特徴の一般例に過ぎない。

【 0037 】

当業者は、上記説明から本発明の本質的な特徴を容易に確認することができ、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、本発明の様々な変更及び修正を行って様々な用途及び条件に適合させることができる。従って、その他の実施形態もまた以下の特許請求の範囲に含まれる。

フロントページの続き

(72)発明者 ルー ティエンヤウ

台湾 106 タイペイ チャン シン ストリート レーン 85 アレイ 20 11 2エ
フ

(72)発明者 ツァン リンツィー

中華人民共和国 510275 グァンドン グァンツォウ シンガン シ ロード 135 チ
ョンシャン ユニバーシティ ナンバー 772-602

(72)発明者 リー チンファ

台湾 892 キンメン ジニン シャン グニントゥベイシャン 79-3

(72)発明者 ウー チュンチー

台湾 106 タイペイ シン ハイ ロード セクション 2 ナンバー 43 12エフ-1

(72)発明者 チェン チェイウエイ

台湾 タイチュン カウンティ ゲンユアン チェンクン ロード レーン 310 ナンバ
ー 15

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03 FA01

4C037 HA04

THIS PAGE BLANK (USPTO)